Die positive Oberflächenaufladung bei Calciumoxyd und ihr Zusammenhang mit der Austrittsarbeit

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin

Von

WALTER GAUMER

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 1. September 1939

Tag der Promotion: 10. Januar 1940

N 95

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Prof. Dr. Wehnelt
Prof. Dr. Schumann

N 95

Einleitung

Die Bestimmung von Elektronenaustrittsarbeiten stellt bei reinen kompakten Metallen kein Problem mehr dar. Es liegen für die meisten gebräuchlichen Metalle, deren physikalische Eigenschaften überhaupt eine Messung zulassen, befriedigende und übereinstimmende Resultate vor. Die Schwierigkeit liegt bei diesen oft nur in der wirklichen Reinherstellung des Metalles bzw. in der Entfernung von adsorbierten Fremdstoffschichten.

Wesentlich größer werden die Schwierigkeiten, wenn es sich um die von Herrn Prof. Wehnelt (1) angegebenen Oxydkathoden der Erdalkalioxyde handelt. Die Verbesserung der Emission dieser Kathoden kann nur durch eine Erniedrigung der Austrittsarbeit erreicht werden. Wie kann man deren Wert bestimmen?

Es sind hier bekanntlich zwei Methoden im Gebrauch. Bei der ersten setzt man die Gültigkeit des Richardsonschen Gesetzes $J_s = F A T^2 e^{-\frac{b}{T}}$ voraus. Da sich die emittierende Oberfläche F jeglicher Messung entzieht, genügt es nicht, nur einen Sättigungsstromwert bei einer bestimmten Temperatur zu messen, sondern es muß die Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Temperatur aufgenommen werden. Der Anstieg der durch Logarithmieren obiger Gleichung erhaltenen glühelektrischen Geraden ist dann ein Maß für die Austrittsarbeit. Bei der anderen gebräuchlichen Methode wird der sogenannte Abkühlungseffekt (2) gemessen, d.h. diejenige Energie, die die Gesamtzahl der Elektronen beim Emittieren dem Oxyd bzw. dessen Unterlage entzieht.

---

(1) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14, 425, 1904
(2) A. Wehnelt u. F. Jentsch, Ann.d.Phys. 28, 537, 1909

Man könnte eigentlich noch die photoelektrische Bestimmung der Austrittsarbeit als drittes absolutes Verfahren erwähnen. Doch handelt es sich hierbei nicht um Oxydkathoden gewöhnlicher Herstellungsart, sondern vielmehr um auf irgendwelche Unterlagen aufgebrachte Erdalkalipartikel. Wenn auch bei den gewöhnlichen Oxydkathoden ebenfalls derartige vereinzelte reduzierte Erdalkaliteilchen für die Emission verantwortlich sind, so ist doch bei diesen in der Lagerung der Emissionsstellen ein so wesentlicher Unterschied, daß man über differierende Resultate nicht erstaunt sein darf.

So einfach die beiden erstgenannten Verfahren bei Metallen zu verwenden sind, so bedenklich wird ihre Anwendung bei Oxydkathoden. Es seien hier nur einige dieser Schwierigkeiten bei der Richardsonschen Methode genannt. Der Faktor A enthält die Zahl der emittierenden Partikel, diese ist je nach der Vorbehandlung und je nach dem hindurchgehenden Emissionsstrom verschieden. Für die Zeichnung der Geraden ist aber die absolute Konstanz von A vorausgesetzt. Es lassen sich leidlich Geraden erzielen, wenn die Kathode lange Zeit bei einer höheren, während der Messung nicht mehr erreichten Temperatur formiert wurde und die Messungen selbst außerordentlich schnell erfolgen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß eine gerade Linie auch durch gleichzeitige Veränderung von A und der Austrittsarbeit vorgetäuscht werden kann.

Eine weitere Schwierigkeit der Richardsonschen Methode bietet sich in der Reduktion der Sättigungsstromwerte auf verschwindendes äußeres Feld, da die von Schottky (3) angegebene Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Anodenspannung hier zu falschen Resultaten führt.

---

(3) W. Schottky, Phys. Zs. 15, 872, 1914

Auch bei der Bestimmung der Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt liegen sehr viele nur zum Teil eliminierbare Schwierigkeiten vor. Eine ausführliche Behandlung dieser Fragen, die hier nicht gegeben werden soll, hat Heinze (4) durchgeführt.

Methoden von Schmerwitz

Obwohl allen denjenigen, die sich mit der Bestimmung von Austrittsarbeiten befaßt haben, die genannten Hindernisse auf dem Wege zur Erzielung genauer Austrittsarbeitswerte bekannt sind, habe ich noch einmal absichtlich darauf hingewiesen, um den Wunsch begreiflich erscheinen zu lassen, endlich eine Methode zu finden, um bei Oxydkathoden die Austrittsarbeit einfach und genau ermitteln zu können. Man stößt bei der Suche nach einem neuen Verfahren auf die Arbeit von Schmerwitz (5), die sogar zwei Methoden zur Messung der Austrittsarbeit ankündigt, und es erscheint verwunderlich, daß diese von niemandem seitdem zur Ermittlung der Austrittsarbeit herangezogen worden sind.

Schmerwitz benutzt eine flächenhafte Oxydkathode mit einer verhältnismäßig dicken Oxydschicht (1/10 bis 1 mm). Der Spannungsabfall, der beim erstmaligen Einsetzen eines Kanalstrahlenstromes zwischen der Oberfläche des Oxyds und der Platinunterlage entsteht, soll gleich der Austrittsarbeit sein. Da hierbei im Gasraum bis zu ziemlich hohen Drucken gearbeitet werden muß, ist es unvermeidlich, daß die Oxydkathode durch das umgebende Gas und das dadurch hervorgerufene Ionenbombardement stark verändert wird. Deshalb erscheint das zweite Verfahren, das Schmerwitz in seiner Ar-

---

(4) W. Heinze, Ann. d. Phys. 16, 41, 1933

(5) G. Schmerwitz, Diss. Berlin 1928; Zs.f.Phys. 48, 259, 1928

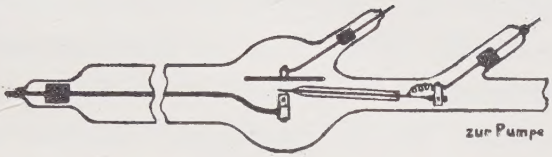
beit angibt, als das wesentlich reinere und fehlerfreiere, weil hierbei die Messungen im besten Hochvakuum stattfinden. Die von mir angestellte Arbeit, die das Ziel hatte, die Austrittsarbeiten möglichst vieler Stoffe zu messen, befaßt sich deswegen nur mit der zweiten Methode. Diese arbeitet im Prinzip folgendermaßen:

Wieder wird eine flächenhafte Oxydkathode (ungefähr 15 x 4 mm) mit sehr dicker Oxydschicht (1/10 bis 1 mm) benutzt. Da CaO bei niedrigen Temperaturen immer noch ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität ist, ist es möglich, daß eine oberflächliche Aufladung des Oxyds nicht sofort zu dem geerdeten Platinblech abfließt. Emittiert das Oxyd bei hohen Temperaturen Elektronen, so wird das Oxyd selbst positiv aufgeladen zurückbleiben. Man hat durch genügend hohe Anodenspannung dafür zu sorgen, daß alle emittierten Elektronen abgesaugt werden, so daß wirklich alle im Oxyd vorhandenen Elektronen, die die nötige Energie zum Überspringen des Austrittspotentials haben, die Oberfläche verlassen können. Diese durch Steigerung der Anodenspannung hervorgerufene maximale positive Aufladung der Oxydoberfläche wird mit einer die Oberfläche des Oxyds direkt berührenden Platinsonde gemessen. Die maximale positive Aufladung gegenüber dem geerdeten Platinblech, auch Kathodensprung genannt, ist dann nach Schmerwitz direkt der Wert der Austrittsarbeit.

Versuchsanordnung

Die zu Ausführung dieser Messungen nötige Meßapparatur muß notgedrungen im Prinzip genau so aussehen wie diejenige von Schmerwitz. Das 4 bis 5 mm breite und 2/100 mm dicke Platinband ist zwischen zwei Klemmen, die auf den 3 mm dicken, etwas federnden Eisenheizzuführungsdrähten angeschraubt sind, horizontal

ausgespannt. Ihm gegenüber befindet sich in 10 mm Abstand das Anodenblech, das zur Erzielung guter Sättigungen



Figur 1

möglichst groß gehalten sein muß. Um die Kathodenoberfläche mit einem Pyrometer anvisieren zu können, ist in die Anode ein schmaler Spalt hineingeschnitten. Zwischen beiden liegt die Sonde aus 3/10 mm Platindraht, der bis auf das Stück, das auf dem Oxyd liegt, mit Glas umgeben ist. Da Sondenpotentialmessungen bei variierten Sondenabständen nicht mehr vorgenommen werden sollen, sondern nur das Potential bei Sondenberührung interessiert, kann auf eine magnetische Verschiebung derselben verzichtet werden. Sie liegt in der letzten Ausführung des Untersuchungsrohres durch eigenes Gewicht auf dem Oxyd auf. Es ist dadurch ein möglichst gleichmäßiger Kontakt gewährleistet. Eine geringe magnetische Verschiebung an verschiedene Stellen des Oxyds ist durch den mit dem Platindraht starr verbundenen Eisenzuführungsdraht, der ebenfalls mit Glas umgeben ist, möglich. Das magnetische Andrücken der Sonde an das Oxyd hat sich nicht gut bewährt, da durch das nie ganz zu vermeidende Haften des Eisenkernes oder einer ähnlichen Verschiebevorrichtung sehr leicht eine Verbiegung des Sondendrahtes bei plötzlichem Vorrücken passieren kann. Der Sondendraht mit Zuführung ist leicht drehbar an einem dünnen Stift aufgehängt, der mit der Glasdurchschmelzung in starrer Verbindung steht. Um einen stets gleichmäßigen Kontakt zwischen beiden zu erzielen, ist der Drehpunkt noch mit einer sehr dünnen Platinspirale überbrückt, die die Bewegung und die Auflage der Sonde in keiner Weise hindert.

Wie sich aus den Vorversuchen ergab, genügte eine Apparatur, die zur praktischen Erreichbarkeit aller Innenteile mit Schliffen

versehen war, den gestellten Hochvakuumanforderungen nicht. Es ist notwendig, zur Entgasung der Glaswände und Metallteile das ganze Entladungsrohr lange Zeit (7 bis 10 Stunden) im elektrischen Ofen auf 450 °C auszuheizen. Dazu muß das Rohr selbstverständlich ohne Schliffe und Kittstellen gebaut werden; aus Sicherheitsgründen wird Duranglas verwendet. Die Heizdurchführungen bestehen aus 3 mm, die anderen Durchführungen aus 1 mm Wolframdraht. Die blank geschmirgelten Endteile der Wolframdrähte sind mittels Klemmkontakten mit den anderen Innenteilen verbunden. Sämtliche Innenmetallteile bestehen aus im Vakuum geschmolzenen Metallen: die mit der Entladung in Berührung kommenden Teile aus Nickel, die anderen aus Eisen, Chrom-Eisen-Nickel-Einschmelzdraht und Nickel. Durch diese Vorsichtsmaßregeln gelingt es tatsächlich, nach dem Ausheizen ein unmeßbar kleines Vakuum selbst bei geheizter Kathode und abgestellter Pumpe zu erzielen. Um aber die durch den immer im geringen Maße erfolgenden elektrolytischen Vorgang abgespaltenen Sauerstoffatome sofort zu entfernen, wurde während der Messung dauernd mit zwei parallel geschalteten Quecksilberdiffusionspumpen abgesaugt. Um eine Rückdiffusion der Quecksilberdämpfe und der Dämpfe der im Pumpenteil der Apparatur befindlichen Hähne und Schliffe zu verhindern, sind zwei Ausfrierfallen, die mit flüssiger Luft beschickt wurden, eingebaut.

Die Herstellung des Oxyds geschah in der Weise, wie sie bereits bei Schmerwitz geschildert ist, da tatsächlich alle anderen sonst gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung so außerordentlich dicker Oxydschichten nicht geeignet sind. Die aus Calciumnitrat-Kristallpulver hergestellten Schichten haften sehr fest und sind so stabil, daß eher das Unterlagemetall zerreißt, ehe das Oxyd abspringt. Nur soll darauf hingewiesen werden, daß an ein Aufstreichen des Nitrats mit einem Glasstab nicht zu denken ist. Sobald

man nämlich mit dem Glasstab das geheizte Platinblech berührt, wird dieses an dieser Stelle so stark gekühlt, daß das sonst flüssige und sich langsam in Oxyd verwandelnde Nitrat hier erstarrt. Man kann also das Aufbringen des Oxyds mit einem anderweitigen Gerät nur sehr schlecht steuern. Dadurch wird bedingt, daß das Oxyd nicht so vollkommen eben und gleichmäßig dick hergestellt werden kann. Der schmale Streifen, der von der Sonde bestrichen wird, ist jedoch bei einer Variation von wenigen Hundertstel Millimetern und einer Gesamtdicke von 30/100 mm als konstant anzusehen.

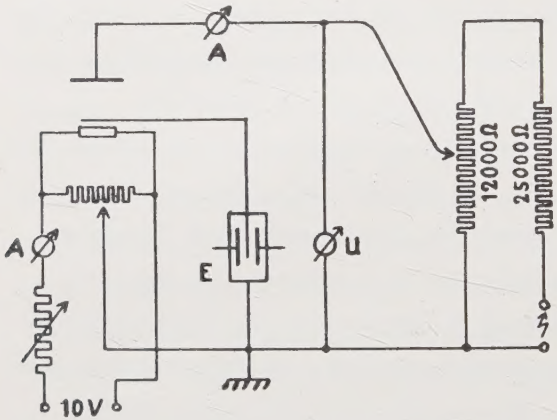
Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur kommt von vornherein nur eine Methode in Frage, die auf die Kathode selbst nicht zurückwirkt. Als solche ist am besten die Messung mit einem Glühfadenpyrometer geeignet. Da das vorliegende Instrument von der P T R auf schwarze Strahlung geeicht ist, muß man von der Oxydoberfläche fordern, daß die von ihr ausgehende Strahlung ebenfalls als schwarz anzusehen ist, was bereits Arnold (6) bewiesen hat. So kann also am Instrument direkt die Oberflächentemperatur des Oxyds abgelesen werden. Die abgelesenen Werte zeigen systematisch eine zu niedrige Temperatur an, da ein Teil der Strahlung bereits beim Glasdurchtritt reflektiert wird. Überdies beschlägt nach langem Brennen der Entladung das Glas etwas mit Metall, so daß ein genauer Wert des Reflexionskoeffizienten nicht anzugeben ist. Der Gesamtfehler der Temperaturablesung beträgt aber wohl nicht mehr als $\pm 5\ ^{o}C$; diese Genauigkeit ist vollkommen ausreichend, da es bei den Messungen auf den präzisen absoluten Wert der Temperatur nicht ankommt, sondern nur auf den Temperaturgang.

---

(6) H. D. Arnold, Phys. Rev. 16, 70, 1920

Elektrische Meßanordnung

Die elektrische Meßanordnung ist eine denkbar einfache. Als Heizstromquelle dient eine 10 V - Akkubatterie des Hauses, aus der man ohne weiteres die nötigen Heizströme von ungefähr 10 bis höchstens 15 Amp. entnehmen kann. Die Erdung der der Sonde gegenüberliegenden Stelle des Platinbleches erfolgt in derselben Weise wie bei Schmerwitz. Es sei hier besonders auf die Bemerkung von S. 10 seiner Dissertation hingewiesen, daß nämlich die Sonde bei ausgeschalteter Anodenspannung, aber fließendem Heizstrom durchaus nicht das Potential Null annimmt, sondern wegen der allein durch die Erwärmung des Oxyds bedingten Emission negativer Elektronen bereits eine negative Spannung anzeigt. Die Größe dieser negativen Raumladung richtet sich in verständlicher Weise nach der Emissionsfähigkeit der Unterlage und kann demnach von Stelle zu Stelle auf dem Oxyd verschieden sein, da die Oxyde bekanntlich besonders in so dicken Schichten zur Bildung emittierender Inseln neigen.



Figur 2

Die Anodenspannung wird dem 220 V - Gleichstromnetz entnommen oder aber, wenn höhere Spannungen benötigt werden, durch einen Hochspannungsgleichrichter bis etwa 1000 V erzeugt. Zur Messung des Anodenstromes dient ein Türmchengalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil, das durch Stöpselrheostaten in gewünschter Weise unempfindlich gemacht werden kann.

Die Messung der Sondenspannung muß selbstverständlich statisch geschehen; sie wird mit einem Einfadenelektrometer der Firma Leybold, dessen Empfindlichkeit in weiten Grenzen regelbar ist, ausgeführt. Für gute Erdung und Schutz vor induzierter Aufladung ist gesorgt.

Bei den in großer Anzahl angestellten Vorversuchen hatte sich herausgestellt, daß oftmals die Sättigungskurven sowohl des Anodenstromes wie auch die der Sondenspannung durch selbst nach langem Ausheizen nicht zu vermeidende Gasausbrüche verdorben wurden. So entstand der Wunsch, die besonders wichtigen Kurven Sondenspannung als Funktion der Anodenspannung nicht mehr durch langsames Ablesen der Instrumente aufzunehmen, sondern den Verlauf im Zeitraum von 1 bis 2 Sekunden photographisch zu registrieren. Das geschieht nach einem Verfahren, das von Beyschlag (7) vorgeschlagen worden ist. Der Elektrometerfaden wird zusammen mit der Skala des Elektrometers mittels einer Bogenlampe auf einer Photoplatte vergrößert abgebildet und durch einen dazwischen geschobenen horizontalen Spalt ein schmaler Streifen von etwa 1 bis 2 mm Breite ausgeblendet. Hinter dem Spalt ist die Platte in vertikaler Richtung zu verschieben, und zwar ist jede Lage der Platte in eindeutiger Weise einem gewissen Anodenspannungswert zuzuordnen. Die gesamte maximale Anodenspannung liegt an einem Potentiometer (Fig. 2); der Schieber desselben ist über eine Schnur und eine Walze, die ein Zahnrad und die am Plattenhalter befestigte Zahnstange bewegt, mit der Platte gekoppelt. So sind also auf den Platten in horizontaler Richtung die Sondenspannungen und in vertikaler Richtung die Anodenspannungen in eindeutiger Weise aufgetragen. Dieses Verfahren gestattet die Ausführung der Messungen

---

(7) B. Beyschlag, Diss. Berlin 1927, S. 14

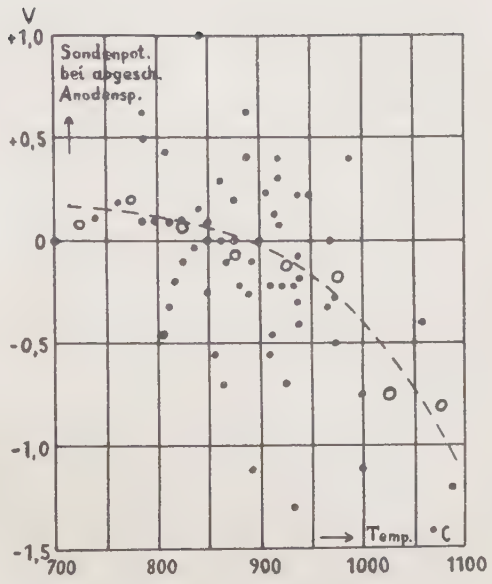
bei verschiedenen Temperaturen in so schneller Folge, daß sich der Formierungszustand der Kathode kaum in der Zwischenzeit geändert haben dürfte.

Ergebnisse

Bei den beschriebenen Vorsichtsmaßregeln und erreichten reinen Versuchsbedingungen, die in prinzipieller Hinsicht von denjenigen des Herrn Schmerwitz nicht abweichen, sollte man eine klare Wiederholung seiner Ergebnisse erwarten. Das trifft jedoch nicht ein, vielmehr muß ich mir nach vielen vergeblichen und immer erneut angestellten Versuchen von den vorliegenden Erscheinungen ein anderes Bild machen.

Es sei zunächst noch einmal auf die bereits oben erwähnte Stelle der Schmerwitzschen Dissertation hingewiesen, in der er ausdrücklich auf die negative Raumladung bei abgeschalteter Saugspannung hinweist. Diese kann im Werte von wenigen Zehntel Volt bis - 1,3 V im Höchstfalle nachgewiesen werden. Darüber hinaus kann bei einigen Meßreihen sogar eine positive Spannung bei abgeschalteter Anodenspannung und fließendem Heizstrom gemessen werden. Wie läßt sich das, da ja eine positive Raumladung bestimmt nicht in Frage kommt, erklären? Die Größe der negativen Aufladung der Sonde hängt nicht allein von der Temperatur und der dadurch bedingten mehr oder weniger starken Elektronenemission ab, sondern auch von der Art, wie und an welcher Stelle die Sonde das Oxyd berührt. Ist die Berührung sehr lose, so werden nur sehr wenige Stellen der Oberfläche, die ein Elektron abgegeben haben, dagegen sehr viele direkt vor der Kathode befindliche Elektronen die Aufladung der Sonde beeinflussen. Insgesamt wird sie ein negatives Potential anzeigen. Ist die Berührung inniger, so werden die positiv ver-

bleibenden Stellen der Oberfläche das Übergewicht bekommen; die Sonde muß dann ein positives Potential anzeigen. Dazwischen sind alle Übergangsstufen möglich. In Figur 3 sind alle diese Potentiale der Sonde angegeben; die Werte stammen selbstverständlich von verschiedenen Oxydkathoden, von denen jedoch nur diejenigen ausgewählt sind, die eine Oxyddicke von 25/100 bis 30/100 mm haben. Man kann



Figur 3

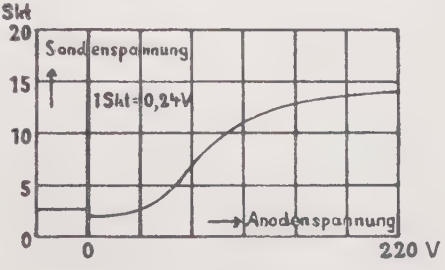
die Temperaturabhängigkeit des Effektes aus den wegen der verschiedenen Berührung streuenden Werten erhalten, indem man für gewisse Temperaturbereiche (etwa 50 °C) von allen vorhandenen Punkten den Schwerpunkt errechnet und weiterhin die Kurve der Schwerpunkte betrachtet. Das ist ebenfalls in Figur 3 geschehen (gestrichelte Kurve); man sieht, daß tatsächlich mit steigender Temperatur ein Abfall der Kurve eintritt, entsprechend der Tatsache, daß mit höherer Temperatur auch mehr Elektronen emittiert werden.

Wozu soll nun diese genaue Behandlung des nebensächlich erscheinenden Effektes dienen? In der Figur 9 der Dissertation von Schmerwitz ist die Abhängigkeit der Sondenaufladung von der Anodenspannung aufgetragen, es ist also eine Probe der Kurven, die auch ich aufgenommen habe. Hierbei fällt auf, daß sämtliche Kurven bei 0 V Kathodensprung beginnen, weder von einer positiven noch von einer negativen Aufladung ist eine Spur zu sehen. Man kann vermu-

ten, daß die jeweiligen Anfangsspannungen als willkürliche Nullpunkte für die dazugehörigen Kurven festgesetzt wurden. Nur so kann man die gezeichneten kontinuierlichen Kurven erzielen. Daraus ergibt sich aber weiter, daß die abgelesenen Sättigungswerte gleich der Differenz zwischen maximaler Sondenaufladung und der anfänglichen positiven oder negativen Spannung sind. Diese Werte interessieren aber gar nicht, wissenswert ist nur die Differenz zwischen maximaler Sondenaufladung und Spannung des Platinbleches, die ja bekanntlich 0 beträgt. Was die Sondenspannung auf dem Wege zwischen diesen beiden Punkten macht, ist belanglos.

Aus der ungeheueren Streuung der in Figur 3 eingezeichneten Punkte läßt sich mit aller Deutlichkeit erkennen, eine wie gewagte Behauptung es ist, wenn man von guter Berührung mit der Oberfläche spricht. Das erscheint auch vollkommen klar, wenn man sich die Oberfläche des Oxyds in mikroskopischer Vergrößerung ansehen würde. Dazu tritt noch der andere Punkt, daß auch die Sonde während der eventuell langen Brennzeit der Kathode nicht unverändert bleibt. Es ist eine Selbstverständlichkeit, daß die durch Elektrolyse und Diffusion an die Oberfläche transportierten Calciumteilchen nach einiger Verweilzeit ins Vakuum abgehen. Sie schlagen sich an allen kälteren Stellen ab; auf dem untersten Teil der Glasumhüllung der Sonde sowie auf dem äußeren Glasrohr waren sie nach langer Brennzeit sichtbar. Ein solches Beschlagen bringt eine Erniedrigung der Austrittsarbeit des Sondenmaterials mit sich; dadurch wird die Aufnahmewilligkeit der Sonde für sie umgebende Elektronen verändert. Eine Sonde ladet sich positiv auf, wenn der Dampfdruck der eigenen Elektronen, vermindert um das Austrittspotential, größer ist als der Elektronendampfdruck der Umgebung und umgekehrt. So ist es nur allzu klar, daß ein Beschlagen der Sonde mit Erdalkalimetall den mit blankem Platin gemessenen Potentialwert abändert.

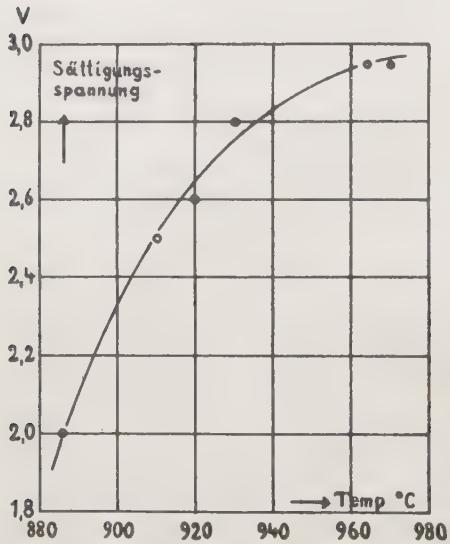
Diese Klarstellung ist notwendig, um aus den jetzt zu behandelnden Sättigungskurven der Sondenspannung den richtigen Potentialwert herauszulesen. Bei jeder Aufnahme muß die Nullstellung des Elektrometers mit festgehalten werden. Eine solche Photographie hat beispielsweise das Aussehen der Figur 4. Es ist nun durchaus nicht so, daß alle aufgenommenen Kurven eine Sättigung zeigen, vielmehr sind alle unter 800 °C aufgenommenen in dieser Hinsicht unbefriedigend. Der Anstieg der Sondenspannung beträgt bei Überstreichung der gesamten Anodenspannung manchmal nur wenige Zehntel Volt, der Kurvenverlauf ist meist ziemlich linear. Nur in dem Gebiet von 800 °C bis 1000 °C kann eine Sättigungserscheinung beobachtet werden, oberhalb 1000 °C ist der innere Aufheizeffekt und die Wahrscheinlichkeit einer geringen Gasabgabe zu groß. Um nun auch bei den Kurven, die keine Sättigung zeigen, nachzuprüfen, ob das Vakuum und die Entgasung des Oxyds in gewünschtem Maße erreicht sind, wurden in mehreren Stichproben die gewöhnlichen Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. In den allermeisten Fällen ergab sich, bei den niedrigen Temperaturen aber wohl immer, eine zufriedenstellende Sättigung;es ist dies ein recht empfindliches Maß für die Güte der Entgasung. Erst bei hohen Temperaturen setzt die Sättigung allgemein aus in Übereinstimmung mit den Resultaten sehr vieler Autoren, da dann die durch Erhöhung der Anodenspannung und des ohnehin großen Emissionsstromes erzielte Aufheizung des Oxyds zu große Werte annimmt.



Figur 4

Die eine Sättigung zeigenden Kurven der Sondenspannung beweisen nun eindeutig, daß eine Temperaturabhängigkeit der maxima-

len Sondenaufladung vorhanden ist, und zwar in der Weise, daß mit steigender Temperatur auch die positive Sondenspannung steigt. Es hat natürlich nur Sinn, Kurven derselben Oxydkathode zusammenzufassen. Eine besonders gut gelungene Darstellung der Sättigungsaufladung als Funktion der Temperatur zeigt Figur 5. Die außerordentlich geringe Streuung der Meßpunkte kann aber nur als Zufall bezeichnet werden.



Temperatur 5

Da die abgelesene Sättigungsaufladung unmittelbar das Austrittspotential angeben soll, muß dieses hiernach eine enorme Temperaturabhängigkeit zeigen. Eine solche Erscheinung ist in diesem Ausmaße aber nicht zu erwarten. Bei reinen kompakten Metallen ist sogar im Gegenteil mit voller Deutlichkeit durch Zeichnen der glühelektrischen Geraden die völlige Temperaturkonstanz der Austrittsarbeit bewiesen worden. In neuerer Zeit mehren sich die Stimmen, die bei Kathoden mit Fremdstoffschichten, als deren Spezialfall man auch die Oxydkathode ansehen kann, eine Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit verlangen (8). Eine gewisse Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß in Analogie zur Langevinschen Theorie des Magnetismus gewisse Dipolschichten ange-

---

(8) W. Schottky, Phys. in reg. Ber. 3, 163, 1935
Handb. d. Exp. Phys. XIII, 2, 164
W. Heinze, Zs. f. Phys. 109, 461, 1938
R. Suhrmann u. R. Deponte, Zs.f.Phys. 86, 629, 1933

nommen werden, die durch erhöhte Temperaturbewegung in Unordnung geraten. Von einer quantitativen Angabe ist dieser theoretische Ansatz weit entfernt.

Nach dem Gesagten ist es wenig wahrscheinlich, der Austrittsarbeit eine so hohe Temperaturabhängigkeit zukommen zu lassen, wie sie hier beobachtet wurde. Es ist also nur der andere Schluß möglich, daß die gemessene Potentialdifferenz nicht der Austrittsarbeit entspricht. Was sie wirklich anzeigt, kann mit Bestimmtheit noch nicht gesagt werden. Es ist nur die Vermutung auszusprechen, daß sie von weit mehr Faktoren abhängt, als nur von der Austrittsarbeit. Vor allen Dingen ist aus den obigen Feststellungen über die Variabilität des Kontaktes Sonde - Oxyd eine starke Abhängigkeit des Sondenpotentials von der Güte der Berührung zu erwarten. Damit würde aber die Brauchbarkeit der ganzen Methode in Frage gestellt; es läßt sich nie eine ideale Berührung zwischen zwei festen Oberflächen erreichen.

Läßt man diesen Punkt außer Acht, so ist es noch ein anderer, der wohl ebenfalls eine kaum zu überwindende Schwierigkeit hineinbringt. Je größer die Anzahl der emittierten Elektronen ist, desto positiver wird die Oberfläche sich aufladen. Hier kommt schon wieder die Abhängigkeit von dem Ort auf der Oxydoberfläche hinein. Dieser positiven Aufladung wirkt entgegen die Leitfähigkeit des Oxyds. Sowohl Emission wie Leitfähigkeit der Oxyde gehorchen exponentiellen Gesetzen. Die Differenz beider Kurven würde die Verarmung der Oberfläche an Elektronen ergeben. Jedoch auch diese Vermutung ist theoretisch in keiner Weise nachzurechnen. So müßte man in der Emissionsgleichung - ihre Richtigkeit vorausgesetzt - die Konstanten A und b kennen. Ferner ist die Leitfähigkeit der Oxyde nur ohne gleichzeitig hindurchgehenden Emissionsstrom gemessen worden. Sicherlich nimmt diese aber durch die bestimmt an-

fänglich eintretende Elektrolyse bedeutend höhere Werte an. Es findet mit steigender Temperatur eine Umwandlung der elektrolytischen Leitfähigkeit in Elektronenleitfähigkeit statt.

Auch der rein Ohmsche Spannungsabfall, der durch den Emissionsstrom quer durch die dicke Oxydschicht hindurch erzeugt wird, kann das Oberflächenpotential maßgeblich beeinflussen.

Zusammenfassung

Es soll das von G. Schmerwitz vorgeschlagene Verfahren zur Messung von Austrittsarbeiten weiterentwickelt werden. Die Spannung, die eine die Oberfläche des Oxyds berührende Sonde bei völliger Absaugung aller emittierten Elektronen annimmt, soll danach gleich der Austrittsarbeit sein. Der neue experimentelle Befund deutet jedoch auf eine starke Temperaturabhängigkeit der Sondenaufladung hin. Da, wie man aus anderen Veröffentlichungen ersehen kann, die Austrittsarbeit nur in weit geringerem Maße temperaturabhängig sein dürfte, muß der gemessene Wert eine andere Bedeutung haben. Es wird angenommen, daß er in kaum klar übersehbarer Weise von dem Kontakt zwischen Sonde und Oxyd und der Leitfähigkeit des mehr oder weniger gut formierten Oxyds abhängt.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer und ehemaligen Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. A. W e h n e l t , möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente herzlich danken. Auch Herrn Dr. W. H o l t z bin ich für seine bereitwillige Unterstützung zu Dank verpflichtet. Herr Prof. Dr. G e r t h s e n , der jetzige Direktor des Institutes, hatte die außerordentliche Freundlichkeit, mir auch weiterhin die Institutsmittel zur Verfügung zu stellen.

Lebenslauf

Ich, Walter Gaumer, wurde am 2. 8. 1914 als Sohn des Polizeiamtmanns Max Gaumer und seiner Ehefrau Martha geb. Heine zu Berlin-Wilmersdorf geboren. Seit Herbst 1920 besuchte ich die Volksschule und trat Ostern 1924 zur Goethe-Oberrealschule in Berlin-Wilmersdorf über, die ich Ostern 1933 mit dem Abitur verließ. Im Sommersemester 1933 ließ ich mich an der Universität zu Berlin immatrikulieren, um Physik, Mathematik und Chemie zu studieren.

Während der Sommerferien 1936 war ich als Werkstudent bei der Siemens & Halske A.G. tätig.

Die Arbeit an der vorliegenden Dissertation begann ich im April 1937 im I. Physikalischen Institut. Seit dem Wintersemester 1938 war ich dort bis zur Beendigung des Studiums Hilfsassistent.

Herstellung: VDI-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7